

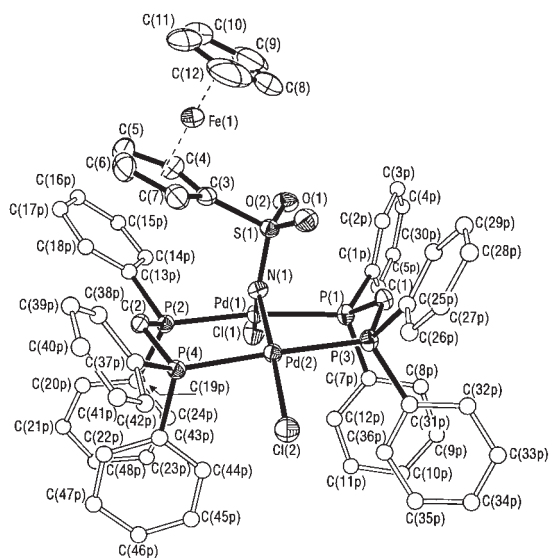
1. Táblázat. Arénszulfonilnitrén és arénszulfonil-azid komplexek jellemző $^1\text{H-NMR}^a$ - és $^{31}\text{P-NMR}^b$ -spektroszkópiai adatai

	Vegyület	Ar	δ^a_{H}	J_{HH}	J_{HP}	δ^b_{P}
			ppm	Hz	Hz	ppm
1	3a	fenil	4,01(2H, dq) 2,58(2H, dq)	12,8 12,8	5,8 3,4	7,1(s)
2	3b	4-metil-fenil	4,10(2H, dq) 2,57(2H, dq) 2,22(3H, s)	12,8 12,8	5,9 3,4	7,2(s)
3	3c	4-nitro-fenil	3,89(2H, dq) 2,66(2H, dq)	12,8 12,8	5,8 3,5	6,5(s)
4	3d	2-nitro-fenil	4,17(2H, dq) 2,65(2H, dq)	12,9 12,9	5,8 3,3	6,0(s)
5	3e	ferrocenil	4,27(2H, dq) 4,08(2H, m) 4,04 (5H, s) 3,71(2H, m) 2,53(2H, dq)	12,5 12,5	6,2 3,3	7,6(s)
6	4d	2-nitro-fenil	2,93(2H, dq) 2,56(2H, dq)	13,6 13,6	5,1 3,1	13,5 ^c 15,0
7	4f	2,4,6-trisz(izopropil- fenil)	2,84(2H, dq) 2,46(2H, dq)	13,4 13,4	5,1 3,0	12,7 14,6

^a CDCl_3 , TMS; ^b CDCl_3 , külső 85 % H_3PO_4 ; ^c AA'BB' típusú multipllett; d - dublett, q - kvintett, m - multipllett; s - szingulett

2. Táblázat. A **3d** (Ar = 2-nitro-fenil) és **3e** (Ar = ferrocenil) nitrénkomplexek egyes kötéstávolságai (Å) és kötésszögei (°)

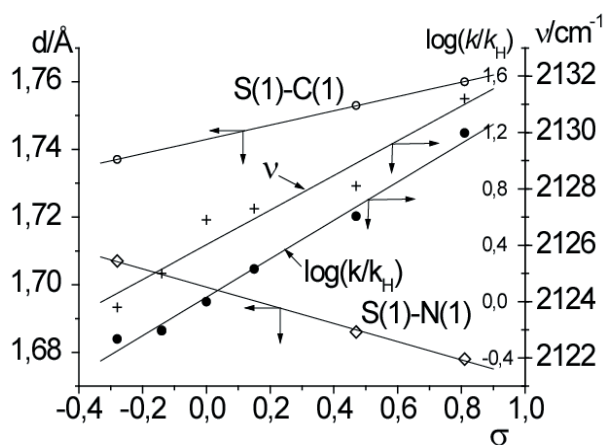
	3d	3e
Pd(1)···Pd(2)	3,281(1)	3,350(1)
Pd(1)-N(1)	2,019(3)	2,010(2)
Pd(2)-N(1)	2,029(3)	2,010(2)
Pd(1)-Cl(1)	2,316(1)	2,328(1)
Pd(2)-Cl(2)	2,306(1)	2,334(1)
N(1)-S(1)	1,541(3)	1,565(3)
S(1)-O(1)	1,444(3)	1,436(2)
S(1)-O(2)	1,446(3)	1,442(2)
S(1)-C(3)	1,801(4)	1,762(3)
Pd(1)-N(1)-Pd(2)	108,3(2)	112,8(1)
Pd(1)-N(1)-S(1)	125,7(2)	118,5(1)
Pd(2)-N(1)-S(1)	122,3(2)	124,7(1)
C(3)-S(1)-N(1)	108,2(2)	107,5(2)
O(1)-S(1)-O(2)	115,0(2)	116,2(2)
Cl(1)-Pd(1)-N(1)	177,1(1)	174,1(1)
Cl(2)-Pd(2)-N(1)	175,1(1)	177,1(1)
P(1)-Pd(1)-P(2)	174,4(1)	171,6(1)
P(3)-Pd(2)-P(4)	175,1(1)	173,6(1)

**1. Ábra.** A **3e** nitrénkomplex (Ar = ferrocenil) molekulaszervezete

A palládiumcentrumok körül a ligandumok síknégyszetes elrendeződést mutatnak, a két koordinációs sík diéderes szöge $66,7^\circ$ (**3d**) és $62,8^\circ$ (**3e**). A *transz*-helyzetű ligandumok jó megközelítéssel 180° -os szöget zárnak be, ami arra enged következtetni, hogy a koordinációs szférában a ligandumok ideális elrendeződését szterikus kölcsönhatások lényegesen nem torzítják.

Az előállított vegyületek érdekes szerkezeti sajátága, hogy a nitrénkomplexek kén-nitrogén kötésének hossza az egyes kötésre jellemző 1,70 Å értéknél lényegesen rövidebb (1,541(3) Å-1,565(3) Å). A rövid kén-nitrogén távolság, valamint a nitrogénatom körül kialakuló sík trigonális elrendeződés ($\Sigma\varphi(N) = 356,0^\circ\text{-}358,7^\circ$) arra utal, hogy szilárd fázisban erős $d_\pi\text{-}p_\pi$ kölcsönhatás létezik a kén- és a nitrogénatomok között. Az NMR-spektroszkópiai adatok azonban azt jelzik, hogy a foszforatomok így módon kialakuló inekvivalenciája oldatban megszűnik, amint az például a ^{31}P -NMR spektrumokban 25°C -on megfigyelhető éles szingulettekből látható.

Az (1) reakció részletes kinetikai vizsgálata azt mutatta, hogy az arilsoporton levő szubsztituens elektronszívó jellegének erősödésével a reakciósebességi állandó nő, azaz a szulfonil-azidok elektrofilként viselkednek a vizsgált átalakulásban.^{18,19} A reakciósebességi állandók hőmérsékletfüggéséből nyert aktiválási paraméterek olyan átmeneti állapotra engedtek következtetni, melynek kialakulása viszonylag kis mértékű kötéstrendeződéssel jár ($\Delta H^\ddagger = 31\text{-}38\text{ kJmol}^{-1}$), de a reagáló partnerek (és oldószermolekulák) jelentős rendezettségét igényli ($\Delta S^\ddagger = -140\text{-}170\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Ez a következtetés egy olyan aktivált komplexszel van összhangban, melyben az azidcsoport α - és γ -nitrogénatomjai hidszerűen kötik össze a két palládiumcentrumot, és így a nitrogénmolekula kilépése, valamint a nitrénkomplex kialakulása kis energiabefektetéssel lejátszódhat. A vizsgált szerkezeti paraméterek közül az azidcsoport $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ rezgésének hullámszáma a Hammett-konstansok függvényében hasonló lefutást mutatott, mint a $\log(k/k_{\text{H}})$ értékek, és az azidok reaktivitásának szerkezeti értelmezéséhez nyújtott támpontot (2. ábra).

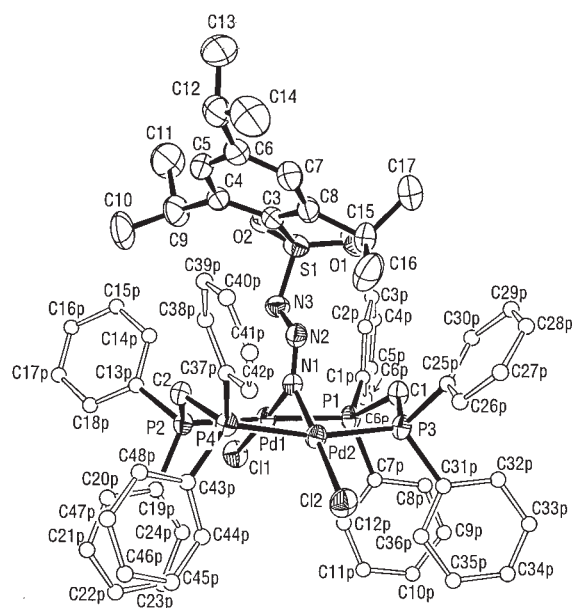


2. Ábra. A $\log(k/k_{\text{H}})$ és a $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ sáv hullámszámának változása a Hammett-féle ábrázolásban ($\rho = 1,38$).¹⁹

Bár az **1** dimer és a szulfonil-azidok közötti reakció általában jó szelektivitással (>90%) vezet nitrénkomplexek képződésére, orto-helyzetű szubsztituens jelenlétében (2d, 2f-g) melléktermék képződését tapasztaltuk. Az ismeretlen komponens megjelenése különösen a nagy térigényű izopropilcsoportokat hordozó **2f** esetében volt szembevetendő, ahol a nyers reakcióelegynek a melléktermék mintegy 70%-át tette ki.

Az izolált új komplexekről készített ^1H -NMR felvételek ez esetben is a belépő csoportok apikális elhelyezkedését mutatták (1. táblázat, 4d és 4f vegyületek), de az

AA'BB' típusú ^{31}P -spektrumok a foszforatomok korábbi egyenértékűségének megszűnését jelezték. Bár a nitrénkomplexek és a melléktermékek IR-spektrumaik igen hasonlóak, a $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ és $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ sávok nagyobb hullámszámok felé történő eltolódása kétséget kizáróan mutatta, hogy a nitrénkomplex és a melléktermék közötti szerkezeti különbség elsősorban a szulfonilcsoportok környezetében várható. A molekulászerkezet röntgendiffrakcióval történő felderítése **2f** esetében arra az eredményre vezetett, hogy a nitrénadduktumok képződését alkalmanként kísérő melléktermékek azidkomplexek, **4**.



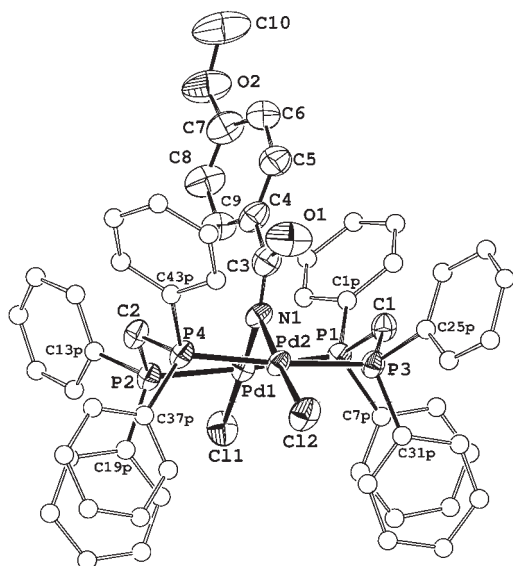
3. Ábra. A **4f** azidkomplex molekulászerkezete.

Jellemző kötéstávolságok (Å) és kötésszögek ($^\circ$): Pd(1)···Pd(2) 3,315(1), Pd(1)-N(1) 1,984(4), Pd(2)-N(1) 1,972(4), N(1)-N(2) 1,248(5), N(2)-N(3) 1,340(5), N(3)-S(1) 1,627(4), S(1)-C(3) 1,808(5), S(1)-O(át) 1,437; Pd(1)-N(1)-Pd(2) 113,8(2), Pd(1)-N(1)-N(2) 126,0(3), Pd(2)-N(1)-N(2) 120,2(3), N(1)-N(2)-N(3) 114,7(4).

A **4d** és **4f** vegyületek az irodalomban elsőként leírt szulfonil-azid komplexek²⁰, melyekről az általunk nyert szerkezeti és kémiai információk kiegészítik az organoazid ligandumokat koordináló komplexekkel kapcsolatos korábbi ismereteket.²¹ A **4f** azidkomplex molekulászerkezetét, valamint egyes szerkezeti adatait a 3. ábrán mutatjuk be.

A **4f** azidkomplex és a **2f** azid szerkezeti adatainak¹⁹ egybevetése azt mutatja, hogy a komplexalódás a kiindulási azid elektronszerkezetének jelentős átrendeződését eredményezi. Míg **2f**-ben az N(2)-N(3) és az N(1)-N(2) kötések a felírható határszerkezeti képletekkel összhangban rövidek (1,14 ill. 1,213(3) Å), addig az azidkomplexben az ugyanezekre a távolságokra kapott 1,248(5) és 1,340(5) Å értékek a N-N kötésrendek jelentős csökkenését mutatják. A megfigyelt szerkezeti adatok azt tükrözik, hogy a terminális nitrogénatomja révén koordinálódó azid ikerionos szerkezetet alakít ki, melyben a negatív töltés az N(2)-N(3) és az N(3)-S(1) kötések delokalizálódik. Az azidcsoporttól a szulfonilcsoport irányába történő elektroneltolódás csökkenti az N(3)-S(1) kötés hosszát (**4f**: 1,627(4) Å, **2f**: 1,728(4) Å), és növeli az S(1)-C távolságot (**4f**: 1,808(5) Å, **2f**: 1,773(2) Å). Az N(1)-N(2) kötés kettős kötés jellege (1,248(5) Å) magyarázatot ad az azidkomplexek

gátolt rotációval, melynek tanulmányozására a legutóbbi időkhöz is jelentős figyelem irányult²⁴. Ezért érdekesnek ígérkezett a két vegyületcsalád dinamikus viselkedését leíró sajátságok egybevetése, annál is inkább, mivel saját kutatásunk a benzoil-nitrén komplexek első szisztematikus előállítását és szerkezeti vizsgálatát jelentette. A fentebb már ismertetett szerkezeti adatokat IR- és hőmérsékletfüggő NMR-spektroszkópiai vizsgálatok, valamint elméleti kémiai számítások eredményeivel egészítettük ki, és a 4. táblázatban foglaltuk össze.



4. Ábra. A **6f** nitrénkomplex molekulaszerkezete.

Jellemző kötéstávolságok (Å) és kötésszögek (°): Pd(1)–Pd(2) 3,246(1), Pd(1)–N(1) 1,999(4), Pd(2)–N(1) 2,001(4), C(3)–N(1) 1,319(7), C(3)–O(1) 1,295(7), C(3)–C(4) 1,479(7); Pd(1)–N(1)–Pd(2) 108,5(2), Pd(1)–N(1)–C(3) 134,8(3), Pd(2)–N(1)–C(3) 115,6(3).

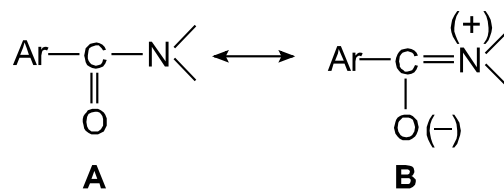
4. Táblázat. *N,N*-dimetil-benzamidok és *N*-benzoil nitrénkomplexek dinamikus viselkedésével kapcsolatos paraméterek

	<i>N,N</i> -dimetil-benzamidok	<i>N</i> -benzoil nitrénkomplexek
$d(\text{C}(\text{O})-\text{N})/\text{Å}$	1,351-1,367	1,30-1,32
$d(\text{C}(\text{O})-\text{N})/\text{Å}$ (elm.)		1,34-1,35
$d(\text{C}_{\text{karbonil}}-\text{O})/\text{Å}$		1,30-1,32
$d(\text{C}_{\text{karbonil}}-\text{O})/\text{Å}$ (elm.)		1,25-1,26
$\Delta G_{\text{rot}}^{\ddagger}/\text{kJ mol}^{-1}$	60,9-68,9	$\geq 88,3$
T_c/K	277-317	≥ 438
$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	1642-1652	1488-1521

A 4. táblázat adataiból megállapítható, hogy a $\text{C}_{\text{karbonil}}-\text{N}$ kötéshossz jellegzetesen rövidebb a nitrénkomplexekben, mint a benzamidokban. Ezzel összhangban a karbonilcsoport C–O kötése lényegesen hosszabb az előző esetben, és a kettős kötésnél kisebb kötésrendet a $\nu(\text{CO})$ sáv alacsony hullámszám-tartománya is tükrözi. A C–N kötés körüli rotáció gátjának nagyságára a 25–170 °C között DMSO-ban felvett ³¹P-NMR spektrumokból következtettünk. Koaleszcenciát csak **6h**-nál sikerült elérnünk, a többi vizsgált

nitrénkomplex esetében a koaleszcencia-hőmérséklet magasabbnak bizonyult, mint ami az adott oldószerben biztonsággal beállítható. A szerkezetmeghatározás adataival összhangban a benzoil-nitrén komplexeknél a rotációs gát nagysága lényegesen meghaladja a benzamidokra jellemző értéket.

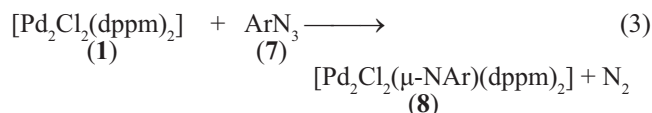
A referenciaként használt benzamidokra, valamint a benzoilnitrén-komplexekre elvégzett Mulliken populációs analízis azt mutatta, hogy az imidoligandum felé 0,55e töltés toódik el, melyből 0,51e az imidonitrogénon lokalizálódik. Ezzel szemben a benzamidok amidnitrogénjén mindössze 0,06e töltésfelesleg volt kimutatható. Az imidokomplexek nitrogénatomján mutatkozó jelentős elektronküldő képességének tulajdonítható. A nitrénkomplexek szokatlanul erős N–C(O) kötése azt tükrözi, hogy a vizsgált komplexek esetében a **B** határszerkezetnek meghatározó szerepe van az imidocsoport kötésviszonyainak kialakításában (1. séma).



1. Séma

2.3. Aril-nitrén komplexek

A szulfonil-azidokhoz és benzoil-azidokhoz hasonlóan az ArN_3 általános képletű aril-azidok reakciója a $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$ dimerrel nitrénkomplexeket eredményez.



Ar = **a** – 4-nitro-fenil-, **b** – 3-nitro-fenil-, -, **c** – 2-nitro-fenil-csoport.

Az előállított vegyületek korlátozott oldhatósága miatt értékelhető NMR-spektrumokat csak a **8a** és **8c** komplexekről sikerült készíteni. A felvételek azt tanúsítják, hogy az arilnitrén-csoport beépülésével a metilénhidrogének egyenértékűsége megszűnik (a CH_2 -csoportok dublett/kvintett multiplicitást mutatnak). A ³¹P-NMR spektrumban a 4-nitro-fenil-származék rezonanciája éles szingulettként jelentkezik, összhangban e ligandum szimmetrikus alakjával, és egyúttal jelezve a 4-nitro-fenil-nitrén-csoport molekulán belüli szimmetrikus elhelyezkedését. Az *ortho*-nitrofenil-csoportot tartalmazó származék esetében azonban a foszforatomok AA'BB'-típusú spektrumot adnak, ami az N–C_{ipso} tengely körüli rotáció gátolt voltára enged következtetni.

A molekulaszerkezet részleteinek felderítésére ezúttal is a röntgendiffrakciós módszert alkalmaztuk. Bár egykristálydiffrakciós vizsgálat mindhárom vegyület esetében történt, a **8c** nitrénkomplex hídhelyzetű nitrogénjéhez kapcsolódó fenilcsoport rendezetlen, így a kapott szerkezeti adatok jelentős részéből sajnos nem lehet messzemenő következtetéseket levonni. A **8a-b** vegyületek

központi részét leíró kötéshosszakat és kötésszögeket az 5. táblázatban foglaltuk össze. A **8a** komplex molekuláriszerkezetét az 5. ábra szemlélteti.

A táblázat legszembetűnőbb adata az N(1)-C(3) kötés, mely lényegesen rövidebb a C-N egyes kötésre várható értéknél (1,42 Å), és kétséget kizáróan jelzi a két atom közötti kötés parciális kettős kötés jellegét.

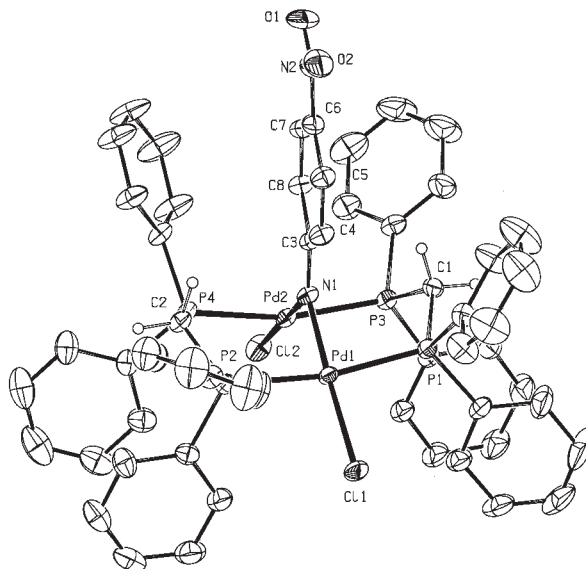
5. Táblázat. A **8a** és **8b** komplexek egyes kötéstavolságai (Å) és kötésszögei (°)

	8a	8b
Pd(1)···Pd(2)	3,137(1)	3,212(1)
Pd(1)-N(1)	1,978(2)	1,987(5)
Pd(2)-N(1)	1,980(2)	2,003(4)
N(1)-C(3)	1,328(3)	1,317(8)
C(3)-C(4)	1,428(3)	1,438(9)
C(4)-C(5)	1,366(4)	1,365(9)
C(5)-C(6)	1,398(4)	1,355(10)
C(6)-C(7)	1,397(4)	1,404(12)
C(7)-C(8)	1,365(3)	1,371(10)
C(3)-C(8)	1,437(3)	1,421(9)
Pd(1)-N(1)-Pd(2)	104,8(1)	107,2(2)
Pd(1)-N(1)-C(3)	125,4(2)	126,5(4)
Pd(2)-N(1)-C(3)	129,8(2)	124,1(4)

E szerkezeti sajátág következménye a gátolt rotáció, ami az aszimmetrikusan helyettesített fenilcsoportokat hordozó **8c**, és minden bizonnyal a **8b** komplexnél is, kémiai inekvivalens foszforatomokat eredményez. Érdemesnek tartjuk kiemelni, hogy a nitrogéntől az arilcsoport felé történő elektroneltolódás az arilcsoporton belüli elektroneloszlásra is hatással van, és a hosszú és rövid C-C kötések kinoidális szerkezetre emlékeztető váltakozását idézi elő, amint az elsősorban **8a** példáján figyelhető meg. Az N_{imido}-C_{ipso} kapcsolat kettős kötés jellege tükröződik a nitrogén körül kialakuló sík trigonális elrendeződésben is ($\Sigma\phi(N) = 357,8-360^\circ$). A **8a-c** komplexekben az apikális nitrogénatomok körül kialakuló szerkezeti jellegzetességek összhangban vannak egyes ródiom- és irídiumdimerek^{25,26}, valamint egy platinatrimere²⁷ arilnitrénkomplexeinek sajátágaival.

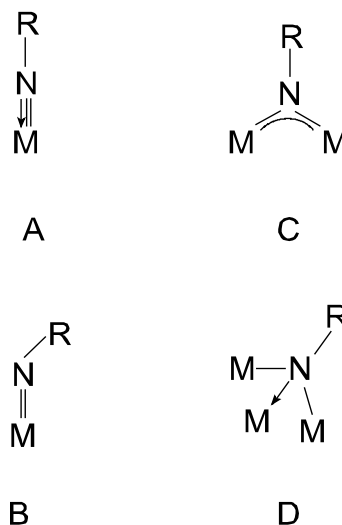
Az imidokomplexek szerkezeti változatossága ismert, és a több évtized alatt felgyülemlett adatok lehetővé tették a fő koordinációs típusok megállapítását.^{10,11} Az imidoligandum koordinálódhat terminális csoportként, amikor is a kémiai kötés kialakításában résztvevő elektronok számától függően közel lineáris (6e) vagy hajlított (4e) M-N-R szekvenciák alakulnak ki (2. séma, **A** és **B** szerkezetek), bár a geometriai adatok nem mindig szolgáltatnak közvetlen eligazítást a nitréncsoport által nyújtott elektronok számáról.²⁸ Az imidonitrogén hídhelyzetet is elfoglalhat két (**C**) vagy három (**D**) fémcentrum között, és ez utóbbiak közül elsősorban a **C** típusnál tapasztalhatók jelentős szerkezeti különbségek. A nitrogén körül kialakulhat sík trigonális²⁹ vagy piramidális

szimmetria,³⁰ és (R = aril esetén) az aromás gyűrű lehet közel koplánáris a fématomok és a nitrogén által meghatározott síkkal, vagy, a komplex elektronos és szterikus sajátosságaitól függően, lehet merőleges orientációjú is²⁹⁻³¹. A szerkezeti vizsgálatok azt is jelzik, hogy egyes komplexek esetében a két M-N kötés inekvivalenciája is bekövetkezhet³⁰.



5. Ábra. A $[Pd_2Cl_2(\mu-NC_6H_4NO_2-4)(dppm)_2]$ komplex, **8a**, molekuláriszerkezete

Az általunk vizsgált komplexek első ránézésre a C típusú vegyületekkel mutatnak szerkezeti rokonságot. Alapvető különbség figyelhető meg azonban e koordinációs módtól a tekintetben, hogy az itt tárgyalt komplexek esetében semmilyen kísérleti adat nem mutat arra, hogy a nitrogén-fém kötésrend nagyobb lenne egynél. Ellenkezőleg, mind az egymástól független szerkezeti vizsgálatok (röntgendiffrakció, NMR- és IR-spektroszkópia), mind az elméleti kémiai számítások azt támasztják alá, hogy a nitrogén nem-kötő elektrópárja az R csoport felé delokalizálódik.



2. Séma. Az imidoligandum tipikus koordinációs módjai átmenetifémekkel.

Ez viszonylag gyenge $d_{\pi}-p_{\pi}$ kölcsönhatást eredményez a szulfonilnitrén komplexek esetében, de a nitrogén és a vele azonos periódusba tartozó szén közötti $p_{\pi}-p_{\pi}$ kapcsolat kiemelkedő erősségű C-N kötések kialakulására vezet. Az általunk vizsgált vegyületek azoknak a viszonylag szűk számban ismeretes imidokomplexek számát gyarapítják, melyekben $M-N \rightarrow R$ irányú elektroneltolás valósul meg.

3. Összefoglalás

Munkánk során kimutattuk, hogy a vizsgált palládiumdimer reakciója szerves azidokkal egyszerűen megvalósítható szintézisutat jelent a palládium kétmagvú arénszulfonil-, benzoil- és aril-nitrén komplexeinek előállítására. Bár a szintetizált vegyületek túlságosan stabilisak voltak ahhoz, hogy koordinált imidocsoport átvitelével járó reakciókat tanulmányozhassunk, lehetővé tették a nitrénkomplexek szerkezetének részletes vizsgálatát. Ennek során azt találtuk, hogy a nitrénkomplexeknek az általunk vizsgált csoportjában az imidonitrogén nem a fématomokkal, hanem a hozzá kapcsolódó szerves csoportokkal létesít donor-akceptor típusú kapcsolatot. Bár ez a járulékos kötés viszonylag gyenge, és csak szilárd fázisban figyelhető meg a szulfonil-nitrén komplexek esetében, szokatlanul erős C-N kötés kialakulására vezet a benzoil-nitrén és az aril-nitrén komplexekben. Elméleti kémiai számításaink szerint az imidonitrogén fokozott bázicitása a fémorganikus fragmens jó elektrondonor képességével magyarázható.

Az orto-szubsztituált szulfonil-azidok reakcióelegyeiből izolálható azidkomplexek megjelenését szterikus hatással értelmeztük. Megmutattuk, hogy e vegyületek nem intermedierjei a nitrénkomplexekhez vezető reakcióútnak. A szulfonil-azidok körében végzett kinetikai vizsgálataink arra a következtetésre vezettek, hogy az aktivált komplex kialakulása a kötések csak kis mértékű átrendeződését, de a reagáló partnerek szabadságfokának jelentős csökkenését igényli. Mind a szulfonil-azidok, mind a benzoil-azidok reakciói esetében érvényesnek találtuk a Hammett-egyenletet.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramot (OTKA) munkánk támogatásért (T 16213 és T 37676).

Irodalom

- Evans, D. A.; Faul, M. M.; Bilodeau, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2742-2753.
- Leung, S. K.; Tsui, W. M.; Huang, J. S.; Che, C. M.; Liang, J. L.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16629-16640.
- Sharpless, K. B.; Chong, A. O.; Oshima, K. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 177-179.
- Mahy, J. P.; Bedi, G.; Battioni, P.; Mansuy, D. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1927-1930.
- Walsh, P. J.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1993**, *12*, 3705-3723.
- Mindiola, D. J.; Hillhouse, G. L. *Chem. Commun.* **2002**, 1840-1841.
- Ge, Y. W.; Sharp, P. R. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 379-384.
- Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- Adams, N.; Arts, H. J.; Bolton, P. D.; Cowell, D.; Dubberley, S. R.; Friederichs, N.; Grant, C. M.; Kranenburg, M.; Sealey, A. J.; Wang, B.; Wilson, P. J.; Zuideveld, M.; Blake, A. J.; Schröder, M.; Mountford, P. *Organometallics* **2006**, *25*, 3888-3903.
- Nugent, W. A.; Haymore, B. L. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123-175.
- Wigley, D. E. *Prog. Inorg. Chem.*, Ed. Karlin, K. D., **1994**, Vol. 42, p. 239-482.
- Lee, S. W.; Troglor, W. C. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1099-1102.
- Besenyi, G.; Németh, S.; Simándi, L. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1147-1148.
- Besenyi, G.; Simándi, L. I. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2839-2842.
- Besenyi, G.; Németh, S.; Simándi, L. I. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9609-9610.
- Balch, A. L.; Benner, L. S. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 47-49.
- Foch, I.; Párkányi, L.; Besenyi, G.; Simándi, L. I.; Kálmán A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 293-299.
- Foch, I.; Besenyi, G.; Simándi, L. I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3944-3946.
- Besenyi, G.; Párkányi, L.; Foch, I.; Simándi, L. I.; Kálmán, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1798-1802.
- Besenyi, G.; Párkányi, L.; Foch, I.; Simándi, L. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 956-958.
- Barz, M.; Herdtweck, E.; Thiel, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2262-2264 és hivatkozásai.
- Besenyi, G.; Párkányi, L.; Szalontai, G.; Holly, S.; Pápai, I.; Keresztury, G.; Nagy, A. *Dalton Transactions* **2004**, 2041-2050.
- Párkányi, L.; Besenyi, G. *J. Mol. Struct.* **2004**, *691*, 97-106.
- Bennet, A. J.; Somayaji, V.; Brown, R. S.; Santarsiero B. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7563-7571.
- Ge, Y. W.; Peng, F.; Sharp, P. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2632-2640.
- Ye, C.; Sharp, P. R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 55-59.
- Tanase, T.; Goto, E.; Begum, R. A.; Hamaguchi, M.; Zhan, S.; Iida, M.; Sakai, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 5975-5988.
- Jørgensen, K. A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1521-1522.
- Hogarth, G.; Richards, I. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 707-712.
- Dobbs, D. A.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1994**, *13*, 4594-4605.
- Bhattacharyya, P.; Fawcett, J.; Holloway, J. H.; Hope, E. G.; Saunders, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 199-203.

Dinuclear nitrene and azide complexes of palladium (Structural and kinetic studies)

Reaction of $[Pd_2Cl_2dppm_2]$ **1** with arenesulfonyl azides $ArSO_2N_3$ **2** in CH_2Cl_2 at ambient temperature resulted in the formation of dimeric palladium complexes with bridging arenesulfonylnitrene ligands $[Pd_2Cl_2(\mu-NSO_2Ar)dppm_2]$ **3** (Ar = **a** - phenyl, **b** - 4-methylphenyl, **c** - 4-nitrophenyl, **d** - 2-nitrophenyl, **e** - ferrocenyl, **f** - 2,4,6-tris(isopropylphenyl) and **g** - 2,4,6-trimethylphenyl group). According to their NMR spectra, complexes **3a-e** are typical A-frame adducts, which has been supported by single crystal X-ray diffraction studies on **3d-e**. The short N(1)-S(1) distances [1.541(3)-1.565(3) Å] reflect the double bond character of these bonds and indicate a pronounced $d_{\pi}-p_{\pi}$ interaction of the sulfur atom and the imido nitrogen in the solid state. The kinetic behaviour and the activation parameters observed for the reaction of **1** with *para*-substituted azides are consistent with an associative bimolecular mechanism involving a transition state with relatively small extent of bond-breaking (small ΔH^\ddagger) but extensive ordering of the reactants and solvent molecules (large negative ΔS^\ddagger).

In contrast to the high selectivity with *para*-substituted azides, reaction of **1** with *ortho*-substituted reagents such as **2d**, **2f** and **2g**, resulted in the formation of by-product azide complexes **4**. The presence of the non-fragmented arenesulfonyl azide in **4f** has been verified unambiguously by a single crystal diffraction study. The remarkable thermal stability of the isolated azide complexes excludes their intermediacy along the reaction path to nitrene complexes.

The interaction of dimer **1** with benzoyl azides, ArC(O)N_3 , **5**, (Ar = **a** - 4-nitrophenyl, **b** - 4-cyanophenyl, **c** - 4-bromophenyl, **d** - 4-fluorophenyl-, **e** - phenyl, **f** - 4-methoxyphenyl, **g** - 4-dimethylaminophenyl, **h** - 2-nitrophenyl) yields benzoylnitrene adducts $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-NC(O)Ar})\text{dppm}_2]$ **6**. The novel complexes possess surprisingly strong N-C(O) bonding as demonstrated by the high values of $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger$ ($\geq 88.3 \text{ kJmol}^{-1}$) and T_c ($\geq 438 \text{ K}$). The enhanced strength of the N-C(O) linkage in complexes **6** has been attributed to p_π - p_π interaction of the nitrogen and carbon atoms. Crystallographic data accumulated on complexes **6** such as short C-N distances (1.32 Å), elongated C=O bonds (1.30 Å) are in line with the multiple bond nature of the C-N bonding and reveal the

simultaneous weakening of the C=O double bond. Theoretical calculations indicate a marked electron shift from the dimer toward the apical nitrogen atom, which stabilizes the positive charge on the bridging nitrogen and facilitates the donation of electrons toward the carbonyl moiety.

As proved by X-ray diffraction studies, the interaction of dimer **1** with mononitro phenyl azides, **7**, results in the formation of phenylnitrene adducts $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-n})\text{dppm}_2]$, **8**, (n = 2, 3 or 4). The short $\text{N}_{\text{imido}}\text{-C}_{\text{ipso}}$ bond (1.32-1.33 Å) is a common structural feature of the isolated complexes, which is attributable to an extensive electron shift from the bridging nitrogen atom toward the aryl ring.

Structural data accumulated on transition metal nitrene complexes **3**, **6** and **8** unambiguously show preference for the formation of multiple bonding between the imido nitrogen atom and the organic moiety rather than an electron shift from the imido nitrogen atom toward the metal centres. This feature contrasts with the typical bonding properties of transition metal imido complexes and has been attributed to the superior electron donating ability of the organometallic fragment of the nitrene adducts.